

Ni 和 Mg 对碳纳米管载 Pt 催化剂 CO 优先氧化催化性能的促进效应

杨宏伟¹, 易光铨¹, 林海强¹, 田中虔一², 袁友珠¹¹ 厦门大学化学化工学院, 固体表面物理化学国家重点实验室和醇醚酯化工清洁生产国家工程实验室, 福建厦门 361005² 埼玉工业大学先进科学研究实验室, 埼玉县 369-0293, 日本

摘要: 采用共浸渍法制备了 Ni 和 Mg 促进的碳纳米管载 Pt 催化剂 (Pt-Ni-Mg/CNT), 考察了其对 CO 优先氧化的催化性能. 结果表明, Pt, Ni 和 Mg 在 CNT 表面发生了相互作用, 可能存在合金纳米粒子, 从而显著改善了催化剂 CO 优先氧化的催化性能. 添加适量 Ni 可提高 CO 的转化率, 而加入适量 Mg 则有助于改善 CO₂ 的选择性. 当 Pt, Ni 和 Mg 同时负载时, 优化后所得的催化剂 5%Pt-5%Ni-5%Mg/CNT 在 100 °C 对富 H₂ 气体中 CO 选择氧化的转化率为 100%, CO₂ 的选择性为 53.7%; 该催化剂在 140 °C 下连续反应 24 h, 催化活性稳定.

关键词: 镍; 镁; 铂; 碳纳米管; 富氢气体; 一氧化碳; 选择氧化

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

Promotional Effects of Ni and Mg on the Preferential Oxidation of CO over Carbon Nanotube-Supported Pt Catalyst

YANG Hongwei¹, YI Guangquan¹, LIN Haiqiang¹, Ken-ichi TANAKA², YUAN Youzhu^{1,*}¹ State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, National Engineering Laboratory for Green Chemical Productions of Alcohols-Ethers-Esters, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China² Advanced Science Research Laboratory, Saitama Institute of Technology, Saitama 369-0293, Japan

Abstract: A carbon nanotube-supported Pt catalyst promoted by Ni and Mg (Pt-Ni-Mg/CNT) was prepared by the co-impregnation method for preferential oxidation of CO in H₂-rich gas. The results of X-ray diffraction, H₂ temperature-programmed reduction, transmission electron microscopy, and energy dispersive spectroscopy indicated that Pt interacted with Ni and Mg on CNT surface and might form alloy nanoparticles to some extents, which in turn markedly improved the catalytic performance of preferential oxidation of CO in H₂-rich gas. The results of performance tests showed that CO conversion at low temperatures could be effectively enhanced by adding a proper amount of Ni, while the selectivity was improved by adding a proper amount of Mg. When Ni and Mg were added simultaneously, the 5%Pt-5%Ni-5%Mg/CNT catalyst showed CO conversion of 100% and selectivity for CO₂ of 53.7% in a H₂-rich stream at 100 °C. The catalytic performance did not change obviously during 24 h of run at 140 °C.

Key words: nickel; magnesium; platinum; carbon nanotube; hydrogen-rich gas; carbon monoxide; selective oxidation

燃料电池具有能量转化效率高和污染小等特点, 目前已成为新能源领域的研究热点. 现在普遍使用的质子交换膜燃料电池 (PEM-FC) 的燃料气 H₂ 主要通过液体有机燃料或天然气的重整或部分氧化并辅以水煤气变换反应得到, 但这样得到的气体含有 0.5%~2.0% 的 CO. CO 很容易吸附在 Pt 电极上, 造成电极中毒, 从而使电池的能效下降. 因此, 除去

氢源中微量的 CO 非常必要, 但在脱除过程中还要尽量减少 H₂ 的消耗. 目前, 富 H₂ 气氛下 CO 的优先氧化 (CO-PROX) 被认为是最有发展前景的除去 CO 的方法.

已开发的用于 CO-PROX 反应的贵金属催化剂主要有 Au, Pt, Ru 和 Rh 等^[1~3], 其中, Pt 基催化剂由于其优异的性能得到了人们的广泛关注^[4,5]. Atalik

收稿日期: 2009-04-13.

联系人: 袁友珠. Tel: (0592)2181659; Fax: (0592)2181047; E-mail: yzyuan@xmu.edu.cn

基金来源: 国家重点基础研究发展计划 (973 计划, 2009CB939804); 福建省科技重大专项前期项目 (2009HZ10102).

等^[6]研究了 Pt/ γ - Al_2O_3 催化剂的 CO-PROX 能力,发现该催化剂在 200 °C 可获得最高的反应速率和选择性,但低温下其催化活性不佳.近年来,人们致力于向 Pt 基催化剂中添加非贵金属,以提高其低温 CO-PROX 能力.刘焕玲等^[7]研究了 Ce 改性的 Pt/ γ - Al_2O_3 对富 H_2 气氛下 CO-PROX 反应的催化行为,发现 120 °C 时 CO 转化率可以达到 85%,但随着反应温度的进一步提高,CO 转化率和 CO_2 选择性均快速下降. Siani 等^[8]制备的 $\text{Pt}_3\text{Fe}_2/\text{SiO}_2$ 催化剂在 140~170 °C 时的 CO 转化率为 90%~96%,但随着反应温度的提高和反应时间的延长,其催化活性逐步下降.因此,寻求一种较低温度下即可实现富 H_2 气氛下 CO 的完全转化、又可在较宽的温度范围和较长的反应时间内保持稳定活性的催化剂,将具有重要的理论和现实意义.

最近, Tanaka 等^[9]以多壁碳纳米管 (CNT) 为载体,采用浸渍法制备了 Pt/CNT 催化剂,在较低温度下即可使富 H_2 气体中的 CO 完全转化.然而,进一步的研究表明,该催化剂优异的催化性能与制备 CNT 载体时残留的 Ni-MgO 催化剂有关.为此,本文通过共浸渍法制备了负载型的 Pt-Ni-Mg/CNT 催化剂,利用 X 射线粉末衍射 (XRD)、程序升温还原 (H_2 -TPR)、透射电镜 (TEM) 和 X 射线能量分散谱 (EDS) 等表征手段,研究了 Ni 和 Mg 的添加对催化剂上富 H_2 气体中 CO-PROX 反应的影响,并考察了催化剂在不同温度下的稳定性.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

本文采用的 CNT 是以 CH_4 为原料气,利用 Ni-MgO 催化剂通过化学气相沉积法制备而成^[10].粗产物用浓硝酸在 80 °C 处理 16 h,经去离子水充分洗涤,烘干后备用.经全谱直读等离子体发射光谱 (ICP-OES) 仪检测,纯化后的 CNT 中 Ni 和 Mg 的含量分别为 0.03% 和 0.02%.

采用共浸渍法制备 Pt-Ni-Mg/CNT 催化剂.称取 0.5 g 纯化的 CNT 粉末,依次移入适量体积的浓度均为 0.02 mol/L 的 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mg}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$ (均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司) 的水溶液,20 °C 搅拌 12 h,60 °C 水浴蒸干,80 °C 真空干燥过夜,350 °C 焙烧 4 h,最后于

250 °C 下 5% H_2 -95% Ar (50 ml/min) 混合气中还原 4 h,即得 $x\text{Pt-yNi-zMg}/\text{CNT}$ 催化剂.其中, x , y 和 z 分别代表相应金属在催化剂中的理论质量百分含量.

1.2 催化剂的表征

样品的 XRD 分析采用 Philips 公司的 Panalytical X'Pert PRO 型 XRD 仪测定,采用 $\text{Cu K}\alpha$ 射线,电压 40 kV,电流 30 mA,扫描范围 10°~90°. H_2 -TPR 谱测定在自装的 TPR-色谱装置上进行,催化剂 (40~60 目) 用量 50 mg.实验前催化剂于 300 °C 在 10% O_2 -90% He (30 ml/min) 气流中处理 30 min,待样品温度降至室温后切换成 5% H_2 -95% Ar (30 ml/min) 混合气,以 10 °C/min 的速率进行程序升温还原反应,热导池检测器 (TCD) 检测. TEM 和 EDS 的观测在 Philips Analytical Tecnai F30 型显微镜上进行.

1.3 催化剂的活性评价

催化剂活性评价在常压固定床流动反应体系中进行.石英反应器内径为 8 mm,催化剂用量为 0.1 g,用程序升温控制仪控制反应器温度为 40~220 °C.每次评价时,催化剂先用流速为 20 ml/min 的氮气吹扫 30 min 以洁净表面,然后切换成流速为 50 ml/min 的反应气 ($\text{CO}:\text{O}_2:\text{H}_2:\text{N}_2 = 1:1:50:48$, 体积比),反应在设定温度下稳定 30 min 后,气体产物经六通阀进入岛津 GC-8A 型气相色谱仪进行在线分析, TCD 检测.

2 结果与讨论

2.1 XRD 结果

典型还原态 $x\text{Pt-yNi-zMg}/\text{CNT}$ 样品的 XRD 谱如图 1 所示.所有负载型样品均保持着 CNT 的特征衍射峰,说明催化剂制备过程对载体 CNT 结构的影响不明显.然而,含 Ni 样品的 Pt 特征衍射峰略向高角度方向移动,这与 Hsieh 等^[11]报道的 Pt-Ni/CNT 催化剂的结果相似,原因可能是 Ni 与 Pt 形成了 Pt-Ni 合金.随着 Ni 添加量的增加, Pt 衍射峰的位置也逐渐右移.对于 Pt 负载量为 5% 的 Pt-Mg/CNT 催化剂, Pt 特征衍射峰的位置变化规律与 Pt 负载量相同的 Pt-Ni/CNT 类似.据此可以推测, Ni 或 Mg 与 Pt 之间存在着相互作用,并在载体表面形成了 Pt-Ni 或 Pt-Mg 合金.对于 5%Pt-5%Ni-5%Mg/CNT 催化剂,在 $2\theta = 38.1^\circ$, 44.1° , 63.7° (未示出) 和 76.2° (未示出) 处还有较明显的新衍射峰出现.通过与 XRD 标准谱对比可知,这些峰与 $\text{Mg}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{O}$ 的特征衍射

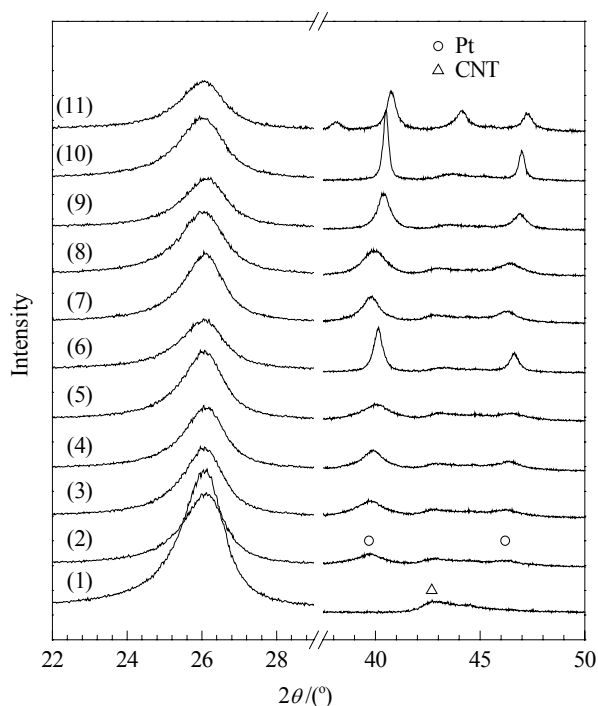


图 1 典型催化剂的 XRD 谱

Fig. 1. XRD patterns of representative catalysts. (1) CNT; (2) 5%Pt/CNT; (3) 5%Pt-1.25%Ni/CNT; (4) 5%Pt-2.5%Ni/CNT; (5) 5%Pt-5%Ni/CNT; (6) 5%Pt-10%Ni/CNT; (7) 5%Pt-1.25%Mg/CNT; (8) 5%Pt-2.5%Mg/CNT; (9) 5%Pt-5%Mg/CNT; (10) 5%Pt-10%Mg/CNT; (11) 5%Pt-5%Ni-5%Mg/CNT.

峰很相似,但峰位置向高角度方向有所偏移.而其他衍射峰的位置与 5%Pt-5%Ni/CNT 和 5%Pt-5%Mg/CNT 催化剂相比也向高角度方向偏移.其他样品的 XRD 谱与上述相似.由此推测,样品中的 Pt, Ni 和 Mg 三组分之间可能存在较强的相互作用,并可能在载体表面形成了一定程度的合金纳米粒子.

2.2 H₂-TPR 结果

图 2 是典型的氧化态 Pt-Ni-Mg/CNT 样品的 H₂-TPR 谱.由图可见,CNT 载体本身除了在 420 °C 处有一微弱的氢消耗峰外,在 600 °C 附近还存在另一宽峰,这可能与 CNT 表面某些官能团的还原有关^[12].对于 NiO 样品,其特征还原峰出现在 400 °C 左右,而 MgO 在所考察的温度区间不可还原,因此未出峰.对于氧化态 5%Pt/CNT 样品,在 250 °C 左右可观察到微弱的 PtO_x 特征还原宽峰^[13,14],而在 600 °C 的峰虽然可归属为与载体有关的耗氢峰,但峰强度增大,推测可能是因为载体与 Pt 组分之间发生了一定的相互作用.氧化态 5%Pt-5%Ni/CNT 样品则出现了两个较明显的还原峰,其中低温还原峰出

现在 320 °C 附近,高温还原峰位于 560 °C 左右,这些峰很可能与 Pt 和 Ni 之间存在强相互作用有关.对于氧化态 5%Pt-5%Mg/CNT 样品,其两个还原峰较微弱且宽胖,并有所重叠,峰顶分别位于 390 和 560 °C 左右.当 Ni, Mg 和 Pt 同时负载时,所得样品给出的 3 个还原峰因宽化而有所重叠,峰顶分别在 260, 390 和 590 °C 左右.对上述一些样品所给出的还原峰的解释目前尚不十分明确,但通过比较可以认为,在还原过程中样品所含的 Pt, Ni 和 Mg 三种组分之间以及与载体 CNT 之间可能发生了较强的相互作用,在还原态样品中很可能是以合金纳米粒子(如 Pt-Ni, Pt-Mg, Pt-Ni-Mg 等)的形式存在.

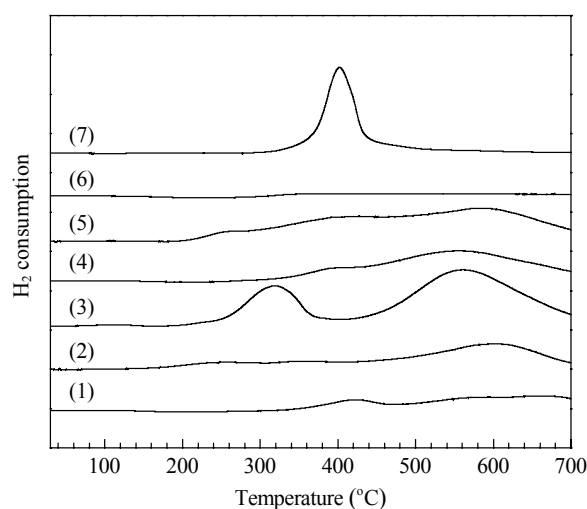


图 2 典型氧化态样品的 H₂-TPR 谱

Fig. 2. H₂-TPR profiles of representative oxidized samples. (1) CNT; (2) 5%Pt/CNT; (3) 5%Pt-5%Ni/CNT; (4) 5%Pt-5%Mg/CNT; (5) 5%Pt-5%Ni-5%Mg/CNT; (6) MgO; (7) NiO.

2.3 TEM 和 EDS 结果

典型的 Pt-Ni-Mg/CNT 催化剂的 TEM 照片如图 3 所示.图 4 为典型的 Pt-Ni-Mg/CNT 样品的粒径分布.从图 3(a) 可以看出,在 5%Pt/CNT 中 Pt 纳米粒子未能良好地分散,其平均粒径为 8.5 nm 左右.在样品 5%Pt-5%Ni/CNT (图 3(b)) 和 5%Pt-5%Mg/CNT (图 3(c)) 中,CNT 表面的纳米粒子与 5%Pt/CNT 相比均有所增大,平均粒径约为 9.0~10.0 nm.当 Pt, Ni 和 Mg 同时负载时,所得 5%Pt-5%Ni-5%Mg/CNT 催化剂(图 3(d))与其他三种催化剂相比,纳米粒子分布较广,分散状态较差,平均粒径也较大,为 10.5 nm.对 5%Pt-5%Ni-5%Mg/

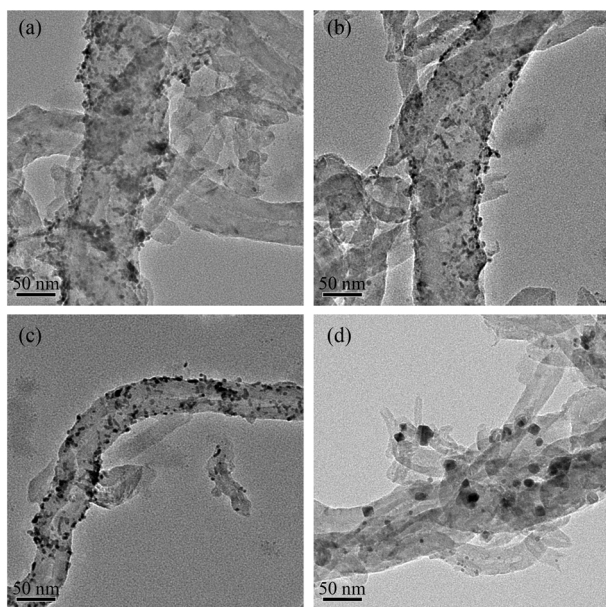


图3 典型催化剂的TEM照片

Fig. 3. TEM images of representative catalysts. (a) 5%Pt/CNT; (b) 5%Pt-5%Ni/CNT; (c) 5%Pt-5%Mg/CNT; (d) 5%Pt-5%Ni-5%Mg/CNT.

CNT 催化剂 TEM 微区纳米粒子的 EDS 谱 (图 5) 进行分析可得, 纳米粒子中 Mg, Ni 和 Pt 三者的质量百分比为 16.8:41.0:42.2, 摩尔比为 1:1:0.3. 结合 XRD 和 H_2 -TPR 等表征结果可以推测, Pt, Ni 和 Mg 三组分之间可能存在较强的相互作用, 并在载体表面形成了一定程度的合金纳米粒子.

2.4 催化剂的活性评价

在相对较低的温度 ($<150^\circ\text{C}$) 下, 负载型单一金属 Pt 催化剂的 CO-PROX 性能不佳^[6], 而合金催化剂则可能表现出较高的性能^[15~19]. 图 6 是 Ni 负载量对 5%Pt-Ni/CNT 催化剂上 CO-PROX 反应的影响. 由图可见, 5%Pt/CNT 催化剂在 200°C 时的 CO 转化率为 93.6%. 加入一定量的 Ni 后, 催化剂的活性明显提高, $80\sim 120^\circ\text{C}$ 时 CO 的转化率大于 95%. 随着 Ni 负载量的增加, 催化剂活性也逐步上升. 当 Ni 负载量为 5% 时, 所得 5%Pt-5%Ni/CNT 催化剂在 100°C 下的 CO 转化率达到 100%, 反应选择性为 55.0%. 当 Ni 负载量增加到 10% 后, 催化剂活性则呈下降趋势. 结合前面的表征结果可以推测, 适当 Ni 含量的 Pt-Ni/CNT 催化剂上 CO-PROX 反应性能的改善可能与合金粒子的形成有关. 然而, Ni 含量较高且反应温度高于 120°C 时, CO 转化率和反应

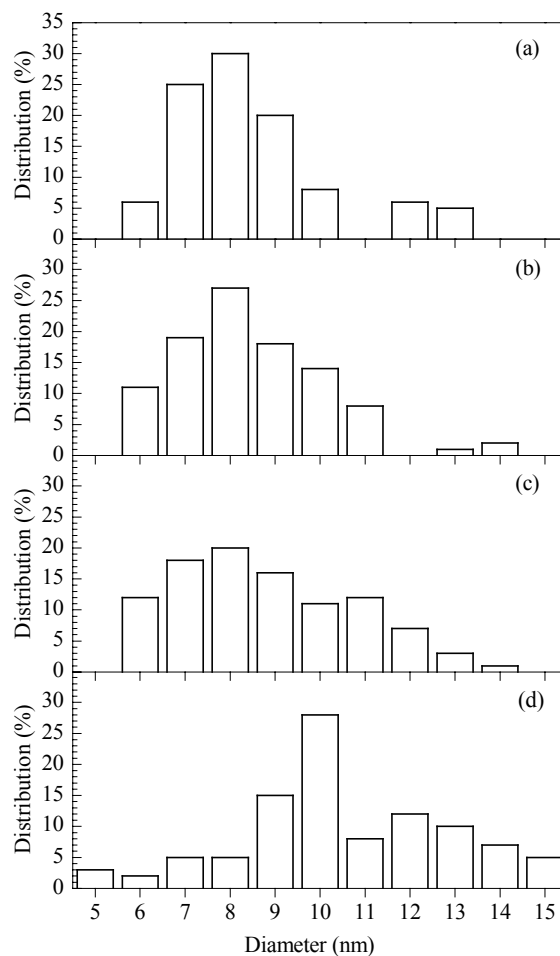


图4 催化剂的粒径分布

Fig. 4. Diameter distribution of the catalysts. (a) 5%Pt/CNT; (b) 5%Pt-5%Ni/CNT; (c) 5%Pt-5%Mg/CNT; (d) 5%Pt-5%Ni-5%Mg/CNT.

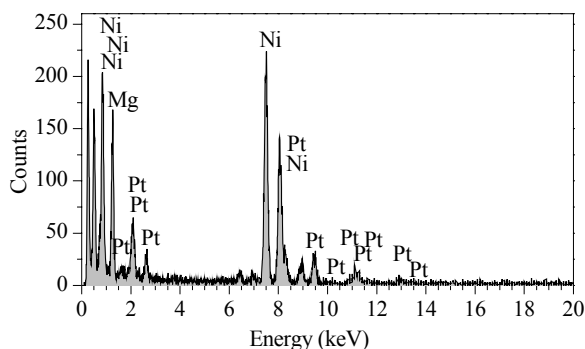


图5 5%Pt-5%Ni-5%Mg/CNT 的 EDS 谱
Fig. 5. EDS spectrum of 5%Pt-5%Ni-5%Mg/CNT.

选择性均快速下降. 这可能是由于在较高温度下, H_2 的氧化反应更易于进行^[20,21], 而合金粒子的存在将加速这一反应的发生, 导致氧的选择性降低, CO 的转化率下降.

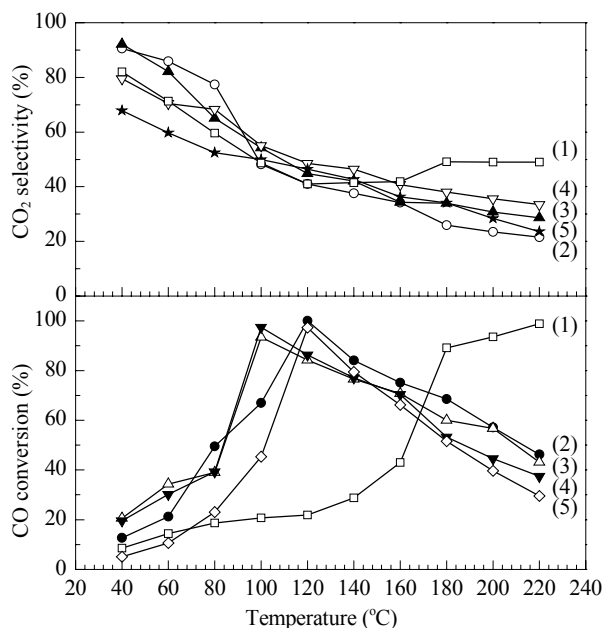


图 6 Ni 负载量对 5%Pt-Ni/CNT 催化剂催化 CO-PROX 性能的影响

Fig. 6. Effect of Ni content on catalytic performance of 5%Pt-Ni/CNT catalysts for the preferential oxidation of CO. (1) 5%Pt/CNT; (2) 5%Pt-1.25%Ni/CNT; (3) 5%Pt-2.5%Ni/CNT; (4) 5%Pt-5%Ni/CNT; (5) 5%Pt-10%Ni/CNT. Reaction conditions: $\text{CO}:\text{O}_2:\text{H}_2:\text{N}_2 = 1:1:50:48$, GHSV = $30\,000\text{ h}^{-1}$, catalyst = 0.1 g .

图 7 是 Mg 负载量对 5%Pt-Mg/CNT 催化剂上 CO-PROX 反应的影响. 由图可见, 当 Mg 添加量为 0%~5% 时, 5%Pt-Mg/CNT 催化剂上 CO 的转化率同 5%Pt/CNT 相比有所提高, 而且随着 Mg 负载量的增加, CO 的转化率也逐渐增大, 反应选择性也有所改善. 特别是当 Mg 的负载量为 5% 时, $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下反应选择性从 5%Pt/CNT 的 48.6% 上升到 55.3%, 且在 $100\sim 220\text{ }^{\circ}\text{C}$ 内基本保持稳定. 但当 Mg 负载量达到 10% 时, 催化剂活性在 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以后而反应选择性在 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以后均呈下降趋势.

图 8 为 Pt 负载量对 Pt-5%Ni-5%Mg/CNT 催化剂 CO-PROX 性能的影响. 由图可见, 当 Pt 的负载量为 1.25% 或 2.5% 时, CO 在 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 才完全转化. 相比之下, 5%Pt-5%Ni-5%Mg/CNT 催化剂在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的 CO 转化率即可达到 97.2%, $100\sim 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时 CO 可完全转化. 当温度进一步升高时, CO 的转化率略有下降, 但仍大于 95%; 此外, 反应选择性在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上基本维持在 50% 左右. 当 Pt 负载量进一步增大到 10% 时, 催化剂活性因选择性降低而呈下降趋势. 可见, 在 Pt-Ni-Mg/CNT 催化剂进行 CO-PROX

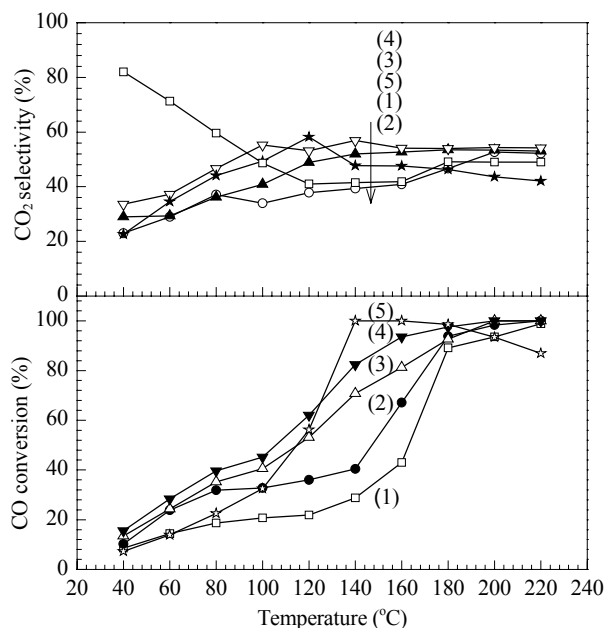


图 7 Mg 负载量对 5%Pt-Mg/CNT 催化剂催化 CO-PROX 性能的影响

Fig. 7. Effect of Mg content on catalytic performance of 5%Pt-Mg/CNT catalysts for the preferential oxidation of CO. (1) 5%Pt/CNT; (2) 5%Pt-1.25%Mg/CNT; (3) 5%Pt-2.5%Mg/CNT; (4) 5%Pt-5%Mg/CNT; (5) 5%Pt-10%Mg/CNT. The reaction conditions are the same as in Fig. 6.

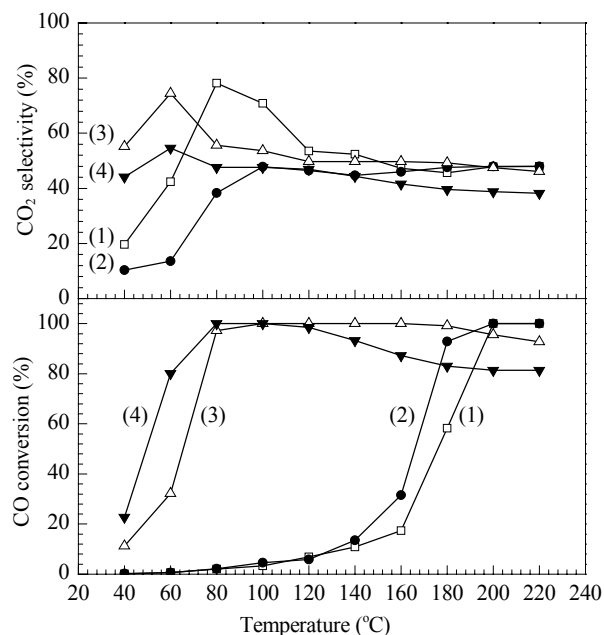


图 8 Pt 负载量对 Pt-5%Ni-5%Mg/CNT 催化剂催化 CO-PROX 性能的影响

Fig. 8. Effect of Pt content on catalytic performance of Pt-5%Ni-5%Mg/CNT catalysts for the preferential oxidation of CO. (1) 1.25%Pt-5%Ni-5%Mg/CNT; (2) 2.5%Pt-5%Ni-5%Mg/CNT; (3) 5%Pt-5%Ni-5%Mg/CNT; (4) 10%Pt-5%Ni-5%Mg/CNT. The reaction conditions are the same as in Fig. 6.

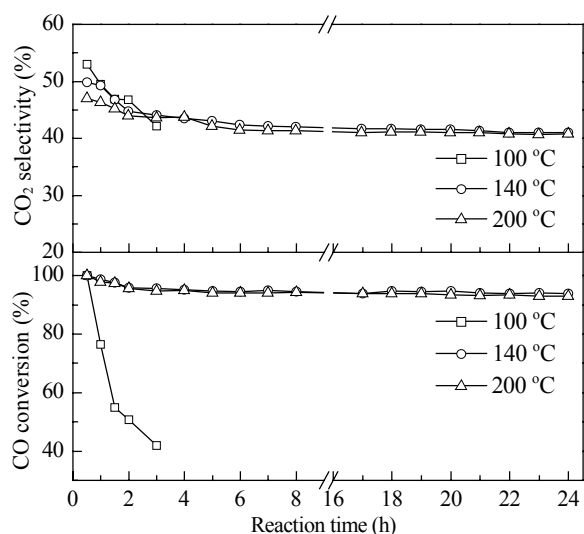


图9 5%Pt-5%Ni-5%Mg/CNT 催化剂上 CO-PROX 反应随时间的变化

Fig. 9. Changes of catalytic performance with time on stream over 5%Pt-5%Ni-5%Mg/CNT catalyst for the preferential oxidation of CO at various reaction temperatures. The reaction conditions are the same as in Fig. 6.

反应时, 优化 Pt 的负载量至关重要, 其负载量过多和过少均会影响其催化性能, 而适量的金属 Pt 则可能有利于与 Ni 和 Mg 之间发生相互作用而形成合金粒子, 从而改善催化剂性能。从以上结果可知, 5%Pt-5%Ni-5%Mg/CNT 催化剂表现出的优异性能与三种组分之间的协同作用密不可分。

图 9 是 5%Pt-5%Ni-5%Mg/CNT 催化剂在不同反应温度下的稳定性实验结果。由图可见, 该催化剂在 100 °C 时的 CO 转化率随时间延长而快速下降, 这可能与反应过程中催化剂表面碳酸盐类物质的生成及分解有关。而在 140 和 200 °C, 该催化剂则表现出较好的稳定性, 虽然在前 2 h 时其活性和选择性稍有下降, 但在随后的持续反应过程中, CO 转化率和反应选择性均维持在较高水平。

3 结论

采用共浸渍法制备的 Pt-Ni-Mg/CNT 催化剂中, 载体上形成的合金纳米粒子有助于提高催化剂在富 H₂ 气体中 CO-PROX 的反应性能。其中, 催化剂中的适量 Ni 可有效提高 CO 转化率, 而适量 Mg 则有助于改善其选择性。当 CNT 上同时负载 Pt, Ni 和

Mg 时, 经优化所得的 5%Pt-5%Ni-5%Mg/CNT 催化剂表现出最佳的催化性能, 该催化剂在 140 和 200 °C 下持续反应 24 h, 表现出较为稳定的催化活性, 显示出一定的应用前景。

致谢 感谢厦门大学化学化工学院张鸿斌教授课题组提供碳纳米管样品。

参 考 文 献

- Oh S H, Sinkevitch R M. *J Catal*, 1993, **142**: 254
- 刘春涛, 史鹏飞, 张菊香. 催化学报 (Liu Ch T, Shi P F, Zhang J X. *Chin J Catal*), 2004, **25**: 697
- 陈光文, 李淑莲, 袁权, 焦凤君. 催化学报 (Chen G W, Li Sh L, Yuan Q, Jiao F J. *Chin J Catal*), 2005, **26**: 809
- Fukuoka A, Kimura J, Oshio T, Sakamoto Y, Ichikawa M. *J Am Chem Soc*, 2007, **129**: 10120
- 唐晓兰, 张保才, 李勇, 辛勤, 申文杰. 催化学报 (Tang X L, Zhang B C, Lin Y, Xin Q, Shen W J. *Chin J Catal*), 2005, **26**: 1
- Atalik B, Uner D. *J Catal*, 2006, **241**: 268
- 刘焕玲, 马磊, 邵赛兵, 李增和, 王爱琴, 黄延强, 张涛. 催化学报 (Liu H L, Ma L, Shao S B, Li Z H, Wang A Q, Huang Y Q, Zhang T. *Chin J Catal*), 2007, **28**: 1077
- Siani A, Captain B, Alexeev O S, Stafyla E, Hungria A B, Midgley P A, Thomas J M, Adams R D, Amiridis M D. *Langmuir*, 2006, **22**: 5160
- Tanaka K, Shou M, Zhang H B, Yuan Y Z, Hagiwara T, Fukuoka A, Nakamura J, Lu D L. *Catal Lett*, 2008, **126**: 89
- Chen P, Zhang H B, Lin G D, Hong Q, Tsai K R. *Carbon*, 1997, **35**: 1495
- Hsieh C T, Lin J Y, Wei J L. *Int J Hydrogen Energy*, 2009, **34**: 685
- Kang J C, Zhang S L, Zhang Q H, Wang Y. *Angew Chem Int Ed*, 2009, **48**: 2565
- Ko E Y, Park E D, Seo K W, Lee H C, Lee D, Kim S. *Catal Lett*, 2006, **110**: 275
- Suh D J, Kwak C, Kim J H, Kwon S M, Park T J. *J Power Sources*, 2005, **142**: 70
- Ko E Y, Park E D, Lee H C, Lee D, Kim S. *Angew Chem Int Ed*, 2007, **46**: 734
- Uysal G, Akın A N, Önsan Z İ, Yıldırım R. *Catal Lett*, 2006, **111**: 173
- Korotkikh O, Farrauto R. *Catal Today*, 2000, **62**: 249
- Son I H. *J Power Sources*, 2006, **159**: 1266
- Ayastuy J L, González-Marcos M P, González-Velasco J R, Gutiérrez-Ortiz M A. *Appl Catal B*, 2007, **70**: 532
- Minemura Y, Ito S, Miyao T, Naito S, Tomishige K, Kunitomi K. *Chem Commun*, 2005: 1429
- Kandoi S, Gokhale A A, Grabow L C, Dumesic J A, Mavrikakis M. *Catal Lett*, 2004, **93**: 93